



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 155 740 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
21.11.2001 Patentblatt 2001/47

(51) Int Cl.7: B01J 21/04, B01J 27/122,  
C07C 17/156, B01J 23/78,  
B01J 23/83

(21) Anmeldenummer: 01109287.1

(22) Anmeldetag: 17.04.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 19.05.2000 DE 10024928

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:  
• Walsdorff, Christian, Dr.  
67061 Ludwigshafen (DE)  
• Melssner, Ruprecht  
67273 Weisenheim (DE)  
• Harth, Klaus, Dr.  
67317 Altdorf (DE)

### (54) Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen

(57) Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen, indem der Katalysator Aktivkomponenten und

einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, insbesondere zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan.

EP 1 155 740 A1

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen mit Aktivkomponenten und einem Katalysatorträger, der röntgendiffraktographisch detektierbare Mengen  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthält.

[0002] Aus der EP-A-375 202 und der US-A-5 011 808 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung bekannt, die Kupfer, Kalium und Magnesium auf einem Träger aus  $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthalten.

[0003] Aus der EP-A-931 587 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung bekannt, die auf einem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger eine erste Schicht von Magnesium und eine zweite Schicht von Kupfer und wahlweise Lithium enthalten.

[0004] Aus der EP-A-255 156 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung auf einem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger bekannt, die Kupfer, Magnesium und Natrium oder Lithium enthalten.

[0005] Aus der US-A-5 527 754 sind Katalysatoren für die Oxichlorierung bekannt, die Kupfer, Magnesium und Cäsium bzw. eine Mischung von Cäsium und Kalium auf einem Aluminiumoxid enthalten. Als gut geeignet wird  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  genannt.

[0006] Diese Katalysatoren lassen jedoch noch zu wünschen übrig.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Trägerkatalysatoren für die Oxichlorierung mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

[0008] Demgemäß wurden neue und verbesserte Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen gefunden, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß der Katalysator Aktivkomponenten und einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthält.

[0009]  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist kommerziell oder durch Calcinierung von Pseudoböhmit bei Temperaturen um ca. 1000°C erhältlich.

[0010] Die Katalysatorträger haben in der Regel eine BET-Oberfläche von 80 bis 250 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt von 100 bis 200 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt von 120 bis 180 g/m<sup>2</sup> und ein Porenvolumen von 0,2 bis 1 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt von 0,3 bis 0,8 cm<sup>3</sup>/g, besonders bevorzugt von 0,4 bis 0,7 cm<sup>3</sup>/g.

[0011]  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  läßt sich anhand seines Röntgenbeugungsdiagramms zuordnen. In "Aluminium Compounds, G. Mac Zura, K. P. Goodboy und J. J. Koenig, Kirk-Othmer Encyclopedia of Technology Volume 2, Third Edition (1978), Seiten 218 bis 244 ist eine Übersicht mit weiterführenden Referenzen zur Herstellung und Charakterisierung von  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu finden.  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist kommerziell erhältlich.

[0012] Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  enthalten in der Regel 10 bis 100 Gew.-%  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , bevorzugt 30 bis 100 Gew.-%  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , insbesondere 60 bis 100 Gew.-%  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Herstellungsbedingt können noch Restbestandteile von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorhanden sein.

[0013] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten zusätzlich zum Katalysatorträger Aktivkomponenten. Als Aktivkomponenten eignen sich 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,25 bis 2 Gew.-% eines Alkalimetalls, wie Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, vorzugsweise Kalium, 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% eines Erdalkimetalls, wie Calcium, Magnesium, Barium und Strontium, vorzugsweise Magnesium, eines Seltenen Erdmetalles, wie Cer oder Lanthan, oder deren Gemische.

[0014] Lösliche Salze sind solche, die sich in Wasser, einem C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkanol wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, einem Keton wie Aceton oder einem Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, bevorzugt in Wasser lösen.

[0015] Als lösliche Salze eignen sich beispielsweise Chloride, Nitrate, Carbonate und Acetate, bevorzugt Chloride, Nitrate und Acetate, besonders bevorzugt Chloride.

[0016] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch Verunreinigungen aus dem Einsatzstoff des  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dem Pseudoböhmit wie beispielsweise Eisen enthalten.

[0017] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden vorteilhaft durch Tränkung des Katalysatorträgers Trocknen bei 80 bis 250°C, bevorzugt 90 bis 200°C, besonders bevorzugt 100 bis 150°C erhalten. Die Tränkung kann einstufig oder in mehreren Schritten durchgeführt werden. Die Tränkung kann vorzugsweise einstufig und "trocken" durchgeführt werden. "Trocken" bedeutet, daß Konzentration und Menge der Tränklösung so auf die Wasseraufnahme des verwendeten Trägers abgestimmt wird, daß die Tränklösung nahezu vollständig vom Trägermaterial aufgenommen wird und das ganze Trägermaterial gleichmäßig getränkt wird. Gegebenenfalls können auch Säuren wie anorganische Säuren, beispielsweise Salzsäure und Salpetersäure oder organische Säuren wie Carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, bevorzugt Salzsäure oder Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid zur Tränklösung hinzugefügt werden, um beispielsweise eine klare Tränklösung zu erhalten und die Tränkung zu vereinfachen. Für den Einsatz als Fließbettkatalysatoren wird vorzugsweise ein pulverförmiger Träger getränkt, für den Einsatz als Festbettkatalysator werden vorzugsweise geformte und gegebenenfalls zuvor kalzierte Formkörper des Trägermaterials eingesetzt.

[0018] Die Katalysatoren können in Pulverform für den Einsatz in Fließbettverfahren oder als Formkörper für den Einsatz in Festbettverfahren verwendet werden. Beim Einsatz in Festbettverfahren werden vorzugsweise Träger mit einer druckverlustarmen Geometrie und mit einer hohen geometrischen Oberfläche verwendet, wie beispielsweise

## EP 1 155 740 A1

Ringe oder Hohlzylinder mit einer oder mehreren Bohrungen. Um eine bessere mechanische Stabilität oder Porenstruktur solcher Formkörper zu erreichen, kann  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  oder auch eine Verbindung eingesetzt werden, die sich nach der Formgebung des Trägerkörpers durch Kalzinieren in  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  umwandeln lässt, beispielsweise Pseudoböhmit.

5 [0019] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich gegenüber in herkömmlicher Weise unter Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellten Katalysatoren mit gleichem prozentualen Gehalt an Aktivmasse durch eine deutlich bessere Selektivität bei vergleichbarer Aktivität aus.

[0020] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich für heterogen katalysierte Reaktionen wie exotherme Gasphasenreaktionen, beispielsweise Oxidationsreaktionen, besonders zur Oxichlorierung, insbesondere zur Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan (Ethylendichlorid) und Oxidationsreaktionen.

10 [0021] Die Oxichlorierung, insbesondere diejenige von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan (Ethylendichlorid) lässt sich bei Temperaturen von 150 bis 400°C, bevorzugt von 170 bis 350°C, besonders bevorzugt von 200 bis 300°C und einem Druck von 1 bis 10 bar, bevorzugt von 1 bis 6 bar, besonders bevorzugt von 1 bis 4 bar durchführen.

### Beispiele

15 [0022] Die Katalysatoren wurden in Pulverform in einem Laborfließbettreaktor getestet. Beispiel- und Vergleichskatalysatoren wurden unter den gleichen Bedingungen in derselben Testapparatur getestet. Der Laborreaktor hatte einen Durchmesser von 2,5 cm und wurde durch ein Ölumwälzbad in der Reaktordoppelwand temperiert. Die Temperatur des Wirbelbetts wurde über ein in einer Thermohülse steckendes Thermoelement in der Wirbelschicht gemessen und 20 geregelt. Jeweils 90 g der Katalysatoren wurden mit einem stöchiometrischen Feed von einem Mol Chlorwasserstoff, einem halben Mol Ethylen und einem viertel Mol Sauerstoff in Form von Luft belastet und bei einem Druck von 1,2 bara und Temperaturen von 225°C, 245°C und 265°C getestet. Unter diesen Bedingungen wurde wegen der relativ kurzen Verweilzeit (ca. 7 s) kein Vollumsatz erreicht.

25 [0023] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden durch Tränkung von Puralox® SCCa 5/150 (einem  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  der Fa. Condea) mit einer klaren Lösung der Promotoren in Wasser erhalten. Die Vergleichskatalysatoren wurde auf dem Träger Puralox® SCCa 5/200 (einem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  der Fa. Condea) hergestellt. Es wurden verschiedene erfindungsgemäße Katalysatoren und Vergleichskatalysatoren jeweils mit gleicher Promotorenzusammensetzung hergestellt und getestet.

### 30 Beispiel 1

[0024] 34,93 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 15,84 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1,80 g KCl wurden in 156 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Mischen auf 200 g Puralox® SCCa 5/150 getränkt. Der getränkten Träger wurde 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend für 16 h unter einem Stickstoffstrom bei 110°C getrocknet.

35

Tab. 1

Testergebnisse des Katalysators aus Beispiel 1						
	Temperatur	Umsatz Ethylen	Selektivität Ethylendichlorid	Selektivität $\text{CO} + \text{CO}_2$	Selektivität Chlorkohlenwasserstoffe*	Ausbeute Ethylendichlorid
	225°C	61,1%	99,6%	0,14%	0,17%	60,9%
	245°C	77,3%	99,0%	0,58%	0,35%	76,6%
	265°C	82,9%	96,8%	2,34%	0,82%	80,3%

45 \* Summe von Ethylchlorid, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethan, Dichlorethen (Isomere), Chloral, Vinylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform

### Vergleichsbeispiel 1

50 [0025] 34,93 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 15,84 g  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 1,80 g KCl wurden in 160 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter Mischen auf 200 g Puralox® SCCa 5/200 getränkt. Der getränkten Träger wurde 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend für 16 h unter einem Stickstoffstrom bei 110°C getrocknet.

55

Tab. 2

Testergebnisse des Katalysators aus Vergleichsbeispiel 1						
	Temperatur	Umsatz Ethylen	Selektivität Ethylenchlorid	Selektivität CO + CO <sub>2</sub>	Selektivität Chlorkohlenwasserstoffe*	Ausbeute Ethylenchlorid
5	225°C	65,9%	99,4%	0,39%	0,2%	65,5%
10	245°C	78,5%	98,3%	1,18%	0,44%	77,2%
15	265°C	83,5%	95,2%	3,72%	1,05%	79,6%

\* Summe von Ethylenchlorid, 1,1,2-Trichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1,1-Dichlorethan, Dichlorethen (Isomere), Chloroform, Vinylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform

### 15 Patentansprüche

1. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysator Aktivkomponenten und einen Katalysatorträger mit röntgendiffraktographisch detektierbaren Mengen  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält.
20. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Katalysatorträger 10 bis 100 Gew.-%  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält.
3. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Aktivkomponenten 1 bis 15 Gew.-% Kupfer, 0,1 bis 6 Gew.-% Alkalimetalle, 0 bis 5 Gew.-% Erdalkalimetalle, Seltene Erdmetalle oder deren Gemische einsetzt.
25. Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 1, hergestellt durch Tränkung eines geformten  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Trägers mit einer BET-Oberfläche von 80 bis 250 g/m<sup>2</sup> mit Salzen von Kupfer, Alkalimetallen und gegebenenfalls Erdalkalimetallen, Seltene Erdmetallen oder deren Gemischen.
30. 5. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** man den  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthaltenden Träger mit Salzen von Kupfer, Alkalimetallen und gegebenenfalls Erdalkalimetallen, Seltene Erdmetallen oder deren Gemischen getrennt voneinander oder gemeinsam, gegebenenfalls unter Zusatz von Säuren oder Oxidationsmitteln tränkt.
35. 6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** man als Salze Chloride einsetzt.
7. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für exotherme Gasphasenreaktionen.
40. 8. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für Oxichlorierungsreaktionen.
9. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für die Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan.
45. 10. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichlorethan, **dadurch gekennzeichnet, daß** man Ethylen mit Chlorwasserstoff und Luft oder Sauerstoff in Gegenwart einer Katalysatoren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 bei einer Temperatur von 150 bis 400°C und einem Druck von 1 bis 10 bar einsetzt.
11. Verwendung von Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für partielle Oxidationsreaktionen.

Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 10 9287

## EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
X	US 4 722 920 A (KIMURA MAREO ET AL) 2. Februar 1988 (1988-02-02) * Ansprüche 1-3 * * Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 22 *	1,2	B01J21/04— B01J27/122 C07C17/156 B01J23/78 B01J23/83		
Y	---	3-11			
X	DE 26 38 498 A (MOBIL OIL CORP) 3. März 1977 (1977-03-03) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1			
X	US 4 271 042 A (OLECK STEPHEN M ET AL) 2. Juni 1981 (1981-06-02) * Anspruch 1; Beispiel 1 *	1			
Y	EP 0 278 922 A (ENICHEM SINTESI) 17. August 1988 (1988-08-17) * Beispiel 8 *	3-11			
P, Y	EP 1 053 789 A (EVC TECH AG) 22. November 2000 (2000-11-22) * Seite 3, Zeile 33 - Zeile 45 *	5			
A	EP 0 920 908 A (DEGUSSA) 9. Juni 1999 (1999-06-09)		B01J C07C		
A	EP 0 657 212 A (SOLVAY) 14. Juni 1995 (1995-06-14)				
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenord.	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	22. August 2001	Thion, M			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur					
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument					
8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 10 9287

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-08-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4722920	A	02-02-1988		JP 1813732 C		18-01-1994
				JP 5021030 B		23-03-1993
				JP 62180751 A		08-08-1987
DE 2638498	A	03-03-1977		GB 1550684 A		15-08-1979
				JP 1137414 C		28-02-1983
				JP 52030282 A		07-03-1977
				JP 57031457 B		05-07-1982
				NZ 181809 A		02-06-1978
				US 4089774 A		16-05-1978
				ZA 7605023 A		29-03-1978
US 4271042	A	02-06-1981		KEINE		
EP 0278922	A	17-08-1988		IT 1202538 B		09-02-1989
				AT 97645 T		15-12-1993
				DE 3885770 D		05-01-1994
				DE 3885770 T		17-03-1994
				ES 2059561 T		16-11-1994
				JP 2621116 B		18-06-1997
				JP 63294949 A		01-12-1988
				US 5070062 A		03-12-1991
EP 1053789	A	22-11-2000		JP 2000342979 A		12-12-2000
EP 0920908	A	09-06-1999		DE 19751962 A		29-07-1999
				JP 11221465 A		17-08-1999
				NO 985455 A		25-05-1999
				US 5986152 A		16-11-1999
EP 0657212	A	14-06-1995		BE 1007818 A		31-10-1995
				BR 9404899 A		08-08-1995
				BR 9404900 A		08-08-1995
				CA 2137538 A		09-06-1995
				CA 2137539 A		09-06-1995
				DE 69425115 D		10-08-2000
				DE 69425115 T		15-03-2001
				EP 0657213 A		14-06-1995
				ES 2150467 T		01-12-2000
				JP 7194981 A		01-08-1995
				JP 7194982 A		01-08-1995
				NO 944728 A		09-06-1995
				NO 944729 A		09-06-1995
				TR 28753 A		28-02-1997
				US 5527754 A		18-06-1996

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82